

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-046331

(43)Date of publication of application : 16.02.1996

(51)Int.Cl.

H05K 3/06  
 G23F 1/18  
 G23F 1/26  
 H01L 21/306  
 H01L 21/308  
 H01L 21/3213

(21)Application number : 06-188992

(71)Applicant : AT &amp; T CORP

(22)Date of filing : 20.07.1994

(72)Inventor : HANSON KARRIE JO  
 MILLER BARRY  
 SAPJETA BARBARA J  
 SHAH AKSHAY V  
 TAKAHASHI KEN M

## (54) METHOD FOR ETCHING DEVICE CONTAINING COPPER

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a copper line with an advanced resolution and to promote the control of etching of a multilayer metal region by etching first and second layers using a solution containing HF, cupric chloride, and chloride salt along with first and second layers.

CONSTITUTION: In a multilayer structure, a lower layer (titanium layer 12) close to a substrate 11 is normally deposited initially and then an upper layer (copper layer 13) is formed. For etching a pattern, a material layer to be etched is covered with an energy-sensitive material such as photo resist, the energy-sensitive material is patterned, and an etching mask 14 with a desired pattern is formed for etching. In this case, a cupric chloride aqueous solution containing an acid such as hydrofluoric acid and a chloride salt such as potassium chloride is used as an etchant, thus improving the etching resolution of copper for a multilayer metal region and achieving a reproducible control.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-46331

(43) 公開日 平成8年(1996)2月16日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/06	P			
C 2 3 F 1/18	N	9352-4K		
			H 0 1 L 21/ 306	F
			21/ 88	C
審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平6-188992

(22) 出願日 平成6年(1994)7月20日

(71) 出願人 390035493

エイ・ティ・アンド・ティ・コーポレーション

AT&T CORP.

アメリカ合衆国 10013-2412 ニューヨーク  
ニューヨーク アヴェニュー オブ  
ジ アメリカズ 32

(72) 発明者 カリー ジョー ハンソン

アメリカ合衆国、07090 ニュージャージー  
ー、ウエストフィールド、ハリソン アベ  
ニュー 402

(74) 代理人 弁理士 三俣 弘文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅含有デバイスのエッチング方法

(57) 【要約】

【目的】 特定のエッチング媒体を使用することにより、銅層のエッチングにより形成されるパターンにおける線幅がより簡単に維持される。このエッチング媒体は、多くのマルチチップモジュールに見られる、銅・チタン構造などの2重金属構造に対してとりわけ有用である。

【構成】 詳しくは、このエッチング媒体にはフッ化水素酸水、塩化第二銅、およびさらに塩化物塩が含まれる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属の電気的相互接続を持つ基板を製造する方法において、前記の相互接続が第二の金属の上におかれた第一の金属からなり、前記のプロセスが前記の第二の金属からなる第二の層の上に置かれた、前記第一の金属からなる第一の層からなる領域をエッチングするステップを含有し、ここで前記の第一と第二の層が共に HF、塩化第二銅ならびに塩化物塩を含有する溶液を用いてエッチングされることを特徴とする、金属の電気的相互接続を持つ基板を製造する方法。

【請求項 2】 前記の第一の金属が銅からなることを特徴とする請求項 1 の方法。

【請求項 3】 前記の第二の金属がチタンからなることを特徴とする請求項 2 の方法。

【請求項 4】 前記の第チタンがパラジウムを含有することを特徴とする請求項 3 の方法。

【請求項 5】 前記の第二の金属がチタンからなることを特徴とする請求項 1 の方法。

【請求項 6】 前記のチタンがパラジウムを含有することを特徴とする請求項 5 の方法。

【請求項 7】 前記の塩化物塩が NaCl、KCl、LiCl、あるいは NH<sub>4</sub>Cl からなることを特徴とする請求項 1 の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、メタライズ領域を持つデバイス、特に銅メタライズ領域を持つデバイスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 マルチチップモジュール、プリント配線板およびハイブリッド集積回路などの多数のデバイスにはパターン化された銅の領域が含まれている。このようなデバイスの製造においては次第に、より細密化されたパターンを使用する傾向が明らかである。すなわちメタライズ化された線の太さと線と線の間隔が次第に減少している。現在、集積回路基板において典型的な先の太さと間隔は 150 ミクロンであり、マルチチップモジュール用のセラミック基板においては 50-100 ミクロンで、シリコンデバイス上ではミクロンのオーダーである。線の太さと間隔がより細くなればなるほど、部品や能動素子の密度は高まる。

【0003】 マルチチップモジュールやプリント配線板などの銅を含む電気的相互接続を持つデバイスの製造については G. メスナーらが International Society for Hybrid Microelectronics, Reston, Virginia, 1992 年、に発表した「薄膜マルチチップモジュール」、および R. クラークの「集積回路ハンドブック」、Van Nostrand Reinhold 社、ニューヨーク、1985 年、などの概論にそれぞれ記載されている。シリコンやセラミックスなどのある種の基板に対しては接着促進金属、あるいは拡散バ

リアー金属を連続堆積して多層メタライゼーションを形成することが相互接続を全体として機能させるために必要である。このようなデバイスを形成する一つのアプローチとして、連続した金属層を一層あるいは複数層堆積し、この（これらの）層にパターン化したポリマーマスクなどのマスクを載せ、マスクの開口部を通じて露出した金属領域をエッチングによって除去するという方法がある。このエッチング工程においては様々なエッチャントが使用されている。例えば、下部の接着層として一般に使用されているチタン層のエッチングにはフッ化水素水が使用されており、主として電流の運搬にあずかる部分である、より厚い銅層のエッチングには、塩酸あるいはアンモニアのどちらか、主に後者、を含んだ塩化第二銅の溶液が用いられている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 これらの溶液は広範囲に使用されているが、線の間隔が狭まるにつれ、使用上の問題点が依然として存在している。一般にこれらのエッチャントは基板の表面に垂直である所望の方向に匹敵するスピードで急速に基板に平行に材料を除去する。開始時の状況を図 1 に示すが、ここで 2 はマスク材を示し、3 は金属をそして 1 は基板を示している。前記のエッチャントによりこの材料は急速に基板の方向に除去されるが、横方向のエッチングによりマスク材の下でもエッチングが行われる。その結果図 2 に示すような形状が得られる。明らかに横方向のエッチングが大きければ大きいほど、得られる最少線幅が大きくなり、不利になる。さらに、大きいエッチング速度の結果として、再現性は大きく減少し、線幅のコントロールがより困難となる。したがって一般にしっかりとコントロールのできる、アンダーカットのより少ないエッチングプロセスを作り出すことが望ましい。

【0005】 これは、エッチングされる金属構造が異なる組成の複数の層を含む場合、さらに重大な問題となる。例えば、素子を接続するためにマルチチップモジュールに使用される金属パターンにはしばしば、チタン層、パラジウムドーブチタン層、あるいはパラジウムとチタンの連続層等の下部金属層と共に銅の上部層が使用されている。たとえ各層のそれぞれに対して十分なエッチャントが得られても、一般に一方の金属用のエッチャントはもう一方の金属を本質的に異なる速度でエッチングするため、全面的に望ましいとはいえない結果が生じる。さらにこのような状況では一つあるいはそれ以上の金属の残査がしばしば認められる。チタンと銅の間に金属の形で、あるいはチタン・パラジウム合金の形で挟まっているパラジウムは HF によってもまたアンモニア性銅エッチャントによっても除去されない。

【0006】 例えば、上部銅層 13（図 3）と下部チタン層 12 を持ち、材料 14 によってマスクされているメタライズ化領域において、前記の銅をエッチングするの

にはアンモニア性塩化第二銅溶液が使用され、前記チタンのエッチングにはフッ化水素水エッチャントが使用されている。銅がこの塩化第二銅溶液によって完全に除去された後に行われる、フッ化水素水によるチタンのエッチングでは通常チタン層の大きなアンダーカットが生じる。このアンダーカットを生じる原因としては

1) 各金属がそれぞれ他の金属のエッチャントに対して感応しないため、各ステップにおける除去を完全にするためにオーバーエッチングが必要となること、また 2) チタンの表面に銅のエッチャントによる不動態酸化物が形成され残ることにより、この層を除去するための誘導期が必要となり、その後急速なエッチスルーとそれに付随するチタンのアンダーカットが生じる、の二つがあげられる。その結果、銅のエッチングの後に得られる形状は図 4 に示すものとなり、チタンのエッチングの後の形状は図 5 に示すものとなる。この金属二重層に生じる大きなアンダーカットはもちろん望ましいものではなく、これによりラインパターンニング密度およびモジュールの有用性が制限される。

【0007】2層以上の金属層を含むメタライズ領域のエッチングについては幾つかの提案がなされている。例えば 1982 年 8 月 24 日付けの K. L. ジェームズらの米国特許第 4,345,969 号や 1980 年 9 月 2 日付け M. A. スパックの米国特許第 4,220,706 号に記載されているように、強力な酸化作用のある濃無機酸が組み合わせて使用されている。しかしこのような組み合わせにより、基板とレジストの組成に対して大きな制約が生じる。銅のラインがより高度な解像度で形成でき、多層金属領域のエッチングのコントロールが促進されるようなエッチャントが待望されている。また銅の回収、使用済みエッチャントの再生が可能な、処分される廃棄物が最小限であるエッチャントが環境的に望ましい。

【0008】

【課題を解決しようとする手段】フッ化水素酸などの酸と塩化カリウムなどの塩化物塩を含む塩化第二銅水溶液を使用することによって、銅・チタンならびに銅・パラジウム・チタン多層構造などの多層金属領域のエッチングに対する銅のエッチング解像度の向上および再現性のあるコントロールとが可能となる。すでに述べたように、HF エッチャントあるいは塩化第二銅エッチャントは、単独で用いると不満足な結果しかもたらさないことを考えると、この結果は実に驚くべきことである。

【0009】したがって、混合溶液の使用によって、銅とチタンのエッチング速度はかなり近いレベルに設定、コントロールすることができ、組み合わせたマルチメタル構造に対しても、多層メタライズパターンをほとんど垂直の側壁をもって再現性よく形成することができる。多層金属においてしばしば生じる、容認することのできないパラジウムのような残渣は存在しない。さらにこの

エッチャント溶液は簡単に再循環させることができる。

【0010】

【実施例】すでに述べたように、塩化第二銅に加えてフッ化水素酸のような酸、ならびに塩化物塩を含む塩化第二銅水溶液が、望ましくないアンダーカットなしに多層銅構造のエッチングを行ない、細線銅構造を形成する上で特に有利である。銅のパターンは上述のクラークの概論などに解説されている様々なエッチング技法によって形成される。本発明のエッチング過程は一般にこれらの技法にしたがって行なうことができる。通常、銅材料の層はスパッタリングあるいは電着などの通常の技法によって形成される。多層構造において、通常下部の層（下部、つまり下の層というのは、本発明においては基板により近い層を示す）が最初に従来の技法によって堆積され、ついで上述の銅の上部層が形成される。パターンをエッチングするためには、エッチングをおこなう材料層をフォトリソグレイなどの感光エネルギー性材料によって覆い、この感光エネルギー性材料をパターン化し、所望のパターンを持つエッチマスクを形成し、ついでエッチャントと接触させてエッチングが行われる。

【0011】このようなエッチング過程においては水溶液がエッチャントとして用いられる。このエッチャントは、拡はんしながらエッチマスクのついた基板をエッチャントに浸漬するなどの従来の技法や、基板にエッチャントをスプレーする方法または対流を利用した他の手段などによって導入される。通常エッチングされる層は 5 秒から 10 分にわたりエッチャントで処理される。一般に 10 分を越える処理時間は、不均一な結果を生じることやプロセスフローが遅くなることから望ましくなく、一方 5 秒以下の処理時間では、不完全なエッチング、再現性のなさ、および過剰のアンダーカットなどの様々な問題が生じる。

【0012】エッチング溶液の組成はコントロールされなくてはならない。この水溶液には塩化第二銅が含まれてはならない。通常 0.2 から 2 M の範囲の濃度の塩化第二銅が使用される。銅のエッチングスピードは第二銅の化学種の濃度、塩化物の濃度ならびに酸の濃度に依存する。塩化物の塩（例えば  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$  および  $\text{LiCl}$ ）はエッチャント混合物中に可溶でなければならず、エッチャント成分と化学的に反応してはならない。水性エッチャントにおける塩化物塩の濃度は 1 から 5 M の範囲になければならない。5 M 以上の濃度は溶解度に問題を生じ、1 M 未満の濃度はエッチングの速度を遅らせる。通常塩化カリウムや塩化ナトリウムなどの塩化物塩が用いられる。塩化第二銅に対する塩化物塩のモル比は 1 : 1 から 10 : 1 の範囲になくなくてはならない。

【0013】チタン層は通常 0.5 から 10 重量%のフッ化水素酸濃度で使用されるフッ化水素酸成分によってエッチングされる。用いられる正確な組成は、エッチン

グされる各層のエッチング速度に二桁以上の変化が生じないように、成分の相対濃度を調節することによって調節されなくてはならない。

【0014】エッチングの後、エッチャントの残留分を水でリンスして除去することが通常望ましい。このようなリンスは通常用心のために行われるのであるが、本発明の方法を使用すると、パラジウム含有残留分などの残留分はエッチングの後存在せず、有利でクリーンなプロセスをおこなうことができる。

【0015】次の実施例は本発明を説明するためのものである。

#### 【0016】実施例 1

十分な塩化第二銅、塩化カリウムおよびHFを水に加え、塩化第二銅0.66M、塩化カリウム1M、およびフッ化水素酸2.1Mの濃度の溶液を製造した。0.1 $\mu$ mの厚みでチタンとパラジウムの複合領域を基板の主たる面の全体に堆積した。2.5 $\mu$ mの厚みに上部銅層を堆積した（この基板はあるみなセラミックかあるいはあるみなセラミックに誘電体ポリマーの層を被覆したものであった。）従来用いられているフォトリソを前記の銅の上に堆積し、テストパターン状に露光し、従来の技法によって現像した。ついで基板を垂直の位置に保ちつつ、ノズルアレイを用いてエッチング溶液をパターン化した基板に35秒間吹き付けてエッチングを開始した。ついでレジスト剤を標準のレジスト剝離剤を用いて除去し、形成されたパターンを検査した。

【0017】銅のアンダーカットをホトリソ中に描かれた線幅から、測定された線幅を差し引くことによって計算したところ69以上の測定による平均が7.4 $\mu$ mプラスマイナス1.8 $\mu$ mであった。（線幅は光学顕微鏡を用いて測定した。）このアンダーカットは従来のプロセスで通常観察されるものとほぼ等しかった。

【0018】チタンのアンダーカットはまず、下部のチタン層に作用しないアルカリ性銅エッチャントによって上部の銅層を除去してから測定した。露出されたチタン層におけるアンダーカットは、すでに測定された銅の線幅からこのチタンの線幅の測定値を差し引くことによって計算されたが、69以上の測定の平均が本質的に0すなわち-0.6 $\mu$ m、プラスマイナス0.8 $\mu$ mであつ

た。このアンダーカットは同じ過程を銅にアンモニア性の塩化銅のエッチャントを用い、続いてチタンにHF水溶液を用いて行なった場合に観測された5.8 $\mu$ m、プラスマイナス3.4 $\mu$ mという数値とくらべると、きわめて良好な値である。さらに、残査は全く見られず、またギガオームメーターによる漏洩電流も検出されなかった。

#### 【0019】

【発明の効果】以上述べた如く、本発明によれば、特定の混合溶液をエッチャントとして使用することによって、銅とチタンのエッチング速度をかなり近いレベルに設定、コントロールすることができ、マルチメタル構造に対しても、多層メタライズパターンをほとんど垂直の側壁をもって再現性よく形成することができる。多層金属においてしばしば生じる、容認することのできないパラジウムのような残査は存在せず、さらにこのエッチャント溶液は簡単に再循環させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】単層エッチングにより得られる形状を示す図である。

【図2】単層エッチングにより得られる形状を示す図である。

【図3】多層エッチングにより得られる形状を示す図である。

【図4】多層エッチングにより得られる形状を示す図である。

【図5】多層エッチングにより得られる形状を示す図である。

【図6】本発明において達成される形状と性質を示す図である。

#### 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 マスク
- 3 金属
- 11 基板
- 12 チタン層
- 13 銅層
- 14 マスク

【図1】

(従来例)



【図2】

(従来例)



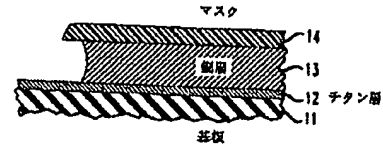
【図 3】

(従来例)



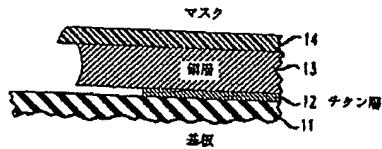
【図 4】

(従来例)

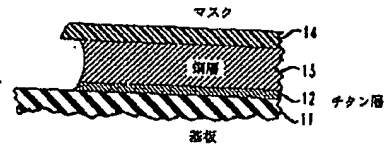


【図 5】

(従来例)



【図 6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 2 3 F 1/26

H 0 1 L 21/306

21/308

21/3213

識別記号

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

9352-4K

F

(72) 発明者 バリー ミラー

アメリカ合衆国、07974 ニュージャージー  
ー、マレイ ヒル、フォックス ラン 54

(72) 発明者 バーバラ ジョイス サブジェタ

アメリカ合衆国、07054 ニュージャージー  
ー、パーシッパニー、レッドストーン ド  
ライブ 56

(72) 発明者 アクシャイ バジュブハイ シャー

アメリカ合衆国、07922 ニュージャージー  
ー、パークレイ ハイッ、キラニー ド  
ライブ 270

(72) 発明者 ケン マシュー タカハシ

アメリカ合衆国、07059 ニュージャージー  
ー、ワレン、オールド スターリング ロ  
ード 24